

## ANODISING MAGNESIUM AND MAGNESIUM ALLOYS

Publication number: JP2001518983 (T)

Publication date: 2001-10-16

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International: C25D11/30; C25D11/02; (IPC1-7): C25D11/30

- European: C25D11/30

Application number: JP19980545629T 19980323

Priority number(s): NZ19970314467 19970324; NZ19970328316 19970711;  
NZ19970328719 19970911; WO1998NZ00039 19980323

Also published as:

WO9842892 (A1)

JP2002515092 (T)

IL131996 (A)

GB2341397 (A)

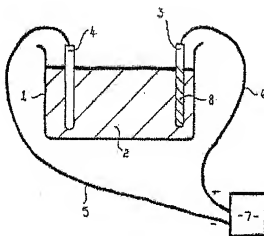
EP1015661 (A1)

more &gt;&gt;

Abstract not available for JP 2001518983 (T)

Abstract of corresponding document: WO 9842892 (A1)

This invention provides a method for the anodisation of magnesium or magnesium based alloys using an electrolytic solution (preferably derived primarily from phosphoric acid) containing ammonia, amines or both. The use of such an aqueous electrolytic solution (irrespective of other additions) in at least preferred forms alters the conditions under which anodisation can occur to provide a more than satisfactory coating on the magnesium material with reduced cycle times.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-518983

(P2001-518983A)

(43) 公表日 平成13年10月16日 (2001.10.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 25 D 11/30

識別記号

F I  
C 25 D 11/30

テワード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願平10-545529  
 (36) (22) 出願日 平成10年3月23日 (1998.3.23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年9月24日 (1999.9.24)  
 (36) 国際出願番号 P C T / N Z 9 8 / 0 0 0 3 9  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 2 8 9 5  
 (87) 国際公開日 平成10年10月1日 (1998.10.1)  
 (31) 優先権主張番号 3 1 4 4 6 7  
 (32) 優先日 平成9年3月24日 (1997.3.24)  
 (33) 優先権主張国 ニュージーランド (NZ)  
 (31) 優先権主張番号 3 2 8 3 1 6  
 (32) 優先日 平成9年7月11日 (1997.7.11)  
 (33) 優先権主張国 ニュージーランド (NZ)

(71) 出願人 マグネシウム テクノロジー リミティド  
 ニュージーランド国、オークランド、オネ  
 ファンガ、キャプテン スプリングス ロ  
 ード 137  
 (72) 発明者 マックロック、ジョン アーノルド  
 ニュージーランド国、オークランド、レミ  
 ュエラ、レミュエラ、ロード 4/568  
 (72) 発明者 ロス、フィリップ ニコラス  
 ニュージーランド国、ネピア、テラデー  
 ル、ローザー プレイス 31  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム又はマグネシウム合金物品の着色

(57) 【要約】

発色団が反応または吸着によって表面と（直接に、または発色団に結合した部分または化学種を介して）会合する結果を生じ、且つ陽極酸化されたまたは他の酸化された表面の一体性を維持する条件下、液体キャリア中で、物品の陽極酸化されたまたは他の酸化された表面を発色団部分の少なくとも1個の化学種と浸漬または噴霧族触させることを含むマグネシウムまたはマグネシウム合金物品の着色方法。その化学種が、反応性染料、直接染料、バット染料、顔料および分散染料からなる群から選択される。

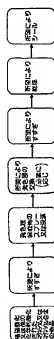


FIGURE 1

## 【特許請求の範囲】

1. マグネシウム又はマグネシウム合金物品を着色する方法であって、

その物品がマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化その他の酸化表面を有することを確認し、又はその物品にそれらの表面を提供し、

その陽極酸化その他の酸化表面に、ある条件で又はある連続的条件で液体キャリアー中の少なくとも1種の化学種の染色成分(chromophoric moiety)を接触させ、その陽極酸化その他の酸化表面の完全性を実質的に損なうことなく、反応又は吸着によって表面に染色団を結合させる(直接に又は染色団に結合した成分又は化学種による)、

各工程を含むマグネシウム又はマグネシウム合金物品を着色する方法。

2. マグネシウムがアルミニウムと合金になっていたとしても、その条件が、その表面に堆積したアルミニウムの見込みを排除する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

3. そのキャリアーが水性である請求項1または2に記載の方法。

4. その表面が陽極酸化されている請求項1～3のいずれか1項に記載の方法

。

5. その表面が化学的に酸化される請求項1～4のいずれか1項に記載の方法

。

6. その条件が高温を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

7. その接触工程は浸漬による請求項1～6のいずれか1項に記

載の方法。

8. その液体キャリアー中の染色成分の少なくとも1種との接触の前に、陽極酸化その他の酸化表面を洗浄することを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

9. 液体キャリアー中の染色成分の少なくとも1種との接触の後に、洗浄する工程を含む請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

10. その条件が、近中性、中性、又はアルカリ性pHを含む請求項3に記載の方法。

11. そのpHはアルカリ性である請求項3に記載の方法。

12. その化学種が、反応性染料、直接染料、バット染料、硫黄系染料、及び分散染料からなる群より選択される請求項1～10のいずれか1項に記載の方法

13. その化学種が、ビニルスルホン、モノクロロトリアジン、ジクロロトリアジン、ピリミジン、フタロシアニン、キノキサリン、アニリン誘導体、モノフルオロトリアジン、アントラキノ、インジゴ、ハロゲン化インジゴ誘導体、ポリスルフィド、及びジアゾフェノールからなる群より選択される請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

14. (1) 染料がその水溶性の還元されたロイコ状態で存在するように、硫黄系布地染料とともにアルカリと還元剤を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) 次いで、その物品を酸化性溶液の中に浸し、その表面上に染料を形成する

、  
ことを含む請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

15. その浴中への浸漬が約90℃、約1/2時間である請求項

14に記載の方法。

16. その硫黄系布地染料が、布地を染色するのに使用される通常濃度の約2倍で提供される請求項14または15に記載の方法。

17. (1) 染料がその水溶性のロイコ状態で存在するように、VTA布地染料とともにアルカリと還元剤を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) 次いで、その物品を穏やかな酸性酸化性溶液の中に浸し、その物品の表面上に染料を形成する、

ことを含む請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

18. その還元剤は亜ジチオン酸ナトリウムである請求項17に記載の方法。

19. その物品は約70℃で約30分間浸される請求項17または18に記載の方法。

20. そのバット布地染料が、布地を染色するのに使用される通常濃度の約2倍で提供される請求項17または18に記載の方法。

21. その物品が、その穏やかな酸性酸化性溶液の中に約5分間浸される請求項17~20のいずれか1項に記載の方法。

22. (1) ビニルスルホン反応性布地染料を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) その物品を洗浄する、

ことを含む (comprises or includes) 請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

23. その浴はpH約12で提供され、その物品が約60℃で約30分間浸される請求項22に記載の方法。

24. その浴は反応性染料と、さらに、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、又はケイ酸ナトリウムの少なくとも1種を含む請求項22または23に記載の方法。

25. その浴が、5g/lの濃度の反応性染料と、pHを約12に上げるのに足る濃度の水酸化ナトリウムを含む請求項22~24のいずれか1項に記載の方法。

26. その染料が、ビニルスルホンおよびアミン官能基を含む請求項22~25のいずれか1項に記載の方法。

27. その洗浄が、水中の少なくとも60℃である請求項22~26のいずれか1項に記載の方法。

28. その洗浄水が湿潤剤を含む請求項27に記載の方法。

29. (1) モノクロトリアジン反応性布地染料を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) その物品を洗浄する、

ことを含む請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

30. その浴とその物品が、約60℃で約30分間浸される請求項29に記載の方法。

31. その浴が、反応性染料と、さらに、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、炭酸塩、及び水酸化ナトリウムの少なくとも1種を含む請求項29または30に記載の方法。

32. その浴が、0.5～2%w/vの濃度の反応性染料、染料の濃度と同じ濃度のNaSO<sub>4</sub>、0.5～1%w/vの炭酸ナトリウム、及び0.25%w/vのNaOHを含む請求項31に記載の方法。

33. その洗浄は80℃の水中である請求項29～32のいずれか1項に記載の方法。

34. その表面が陽極酸化され、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分が、ビニルスルホン官能基を有する種類の反応性染料であり、その条件が、陽極酸化表面を液体染料組成物に浸漬

又はスプレーの少なくとも10分間施す際の温度範囲は30～100℃であり、その後、高温で水を用いてすすぎ工程が行われる請求項1に記載の方法。

35. その接触時間は約30分間である請求項34に記載の方法。

36. その洗浄工程が、湿潤剤を含む温水で行い、水性洗浄用組成物の温度は80℃以上である請求項34または35に記載の方法。

37. 液体染料組成物を用いて浸漬又はスプレーする温度は約60℃である請求項34～36のいずれか1項に記載の方法。

38. その染料が、水系中で少なくとも約0.5%(W/V)の濃度を有する請求項34～37のいずれか1項に記載の方法。

39. その表面は陽極酸化され、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分が、モノフルオロトリアジン官能基を有する種類の反応性染料であり、浸漬又はスプレーによる接触の際の条件は高温での接触である請求項1に記載の方法。

40. その接触時間は30～60分間である請求項39に記載の方法。

41. その高温での接触は約70℃以上である請求項39または40に記載の方法。

42. その染料濃度は0.5～2%(w/v)である請求項39～41のい

れか1項に記載の方法。

43. 染料に実質的に等しい濃度の硫酸ナトリウム、0.5～4.0%w/vの炭酸ナトリウム、約0.25%w/vの濃度までの水酸化ナトリウムがさらに存在する請求項42に記載の方法。

44. 湿潤剤を含む温水で80℃以上の温度でのすすぎ工程がある請求項39～43のいずれか1項に記載の方法。

45. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、ジクロロトリアジン、モノフルオロトリアジン、もしくはジフルオロトリアジン官能基を有するものである請求項1に記載の方法。

46. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、ピリミジン型の反応性染料である請求項1に記載の方法。

47. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、バット染料である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

48. その染料はアントラキノン又はインジゴ誘導体である請求項47に記載の方法。

49. バット染料は水中に分散され、還元剤とアルカリを併用して水溶性のロイコ状態まで還元される請求項47または48に記載の方法。

50. そのロイコ染料が、浸漬又はスプレーによって陽極酸化マグネシウム物品を着色するのに使用される請求項47～49のいずれか1項に記載の方法。

51. ロイコ染料の温度が高温である請求項47～50のいずれか1項に記載の方法。

52. ロイコ染料の温度が60℃以上である請求項47～51のいずれか1項に記載の方法。

53. ロイコ染料のpHは11.5以上である請求項47～52のいずれか1項に記載の方法。

54. ロイコ染料で染色した物品が冷水中で濯がれ、次いでロイコ染料が不溶性顔料に転化されるように酸化される請求項47～53のいずれか1項に記載の方法。

55. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、硫黄系染料である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

56. その成分はポリスルフィドに結合している請求項55に記載の方法。

載の方法。

57. その硫黄系染料が、水中に分散され、還元剤とアルカリを併用して水溶性のロイコ状態（チオール状態）まで還元される請求項55または56に記載の方法。

58. そのロイコ染料を使用し、浸漬又はスプレーによって陽極酸化マグネシウム物品を着色する請求項55～57のいずれか1項に記載の方法。

59. ロイコ染料の温度が高温である請求項55～58のいずれか1項に記載の方法。

60. ロイコ染料の温度が60℃以上である請求項55～59のいずれか1項に記載の方法。

61. ロイコ染料のpHは11.5以上である請求項55～60のいずれか1項に記載の方法。

62. ロイコ染料で染色した物品が冷水中で濯がれ、次いでロイコ染料が不溶性顔料に転化されるように酸化される請求項55～61のいずれか1項に記載の方法。

63. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、直接染料である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

64. その直接染料が、スルホン酸ナトリウム基に結合した染色成分を含む請求項63に記載の方法。

65. 直接染料が、溶液中に0.5～2%w/v存在し、流ナトリウムが0.5～2%w/vであり、所望により、約0.25～1%w/vの濃度まで炭酸ナトリウムを含む請求項63または64に記載の方法。

66. 染料溶液に接触されつつ、陽極酸化物品に約10～20直流ボルトの陽極電位が印加されてもよい請求項63～65のいずれか1項に記載の方法。



67. 染料溶液の温度は少なくとも60℃である請求項63～66のいずれか1項に記載の方法。

68. 染色された物品が染色の後に濯がれる請求項63～67のいずれか1項に記載の方法。

69. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、分散染料である請求項63～68のいずれか1項に記載の方法。

70. 染料が、少なくとも0.25重量%の範囲まで一様に水中に分散されている請求項69に記載の方法。

71. エステルであるキャリアーが染色を助長するために添加される請求項69または70に記載の方法。

72. その物品が、100℃以上の染料ディスパージョン中に導入され（例えば、圧力下（under pressure）で）、その接触が20～90分間維持される請求項69～71のいずれか1項に記載の方法。

73. その後に物品は濯がれる請求項69～72のいずれか1項に記載の方法。

74. 液体キャリアー中のその少なくとも1種の染色成分が、マグネシウム塩を形成する酸を用いた酸染料である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

75. その酸は乳酸である請求項74に記載の方法。

76. 1種またはそれより多い染色成分を含む液体との接触工程が、多数段階のプロセスである請求項1～75のいずれか1項に記載の方法。

77. このような多数段階のプロセスが、多数の浸漬、順次のスプレー、又は浸漬とスプレーの併用による工程プロセスである請求項76に記載の方法。

78. 複数の適合性のある染色成分が使用される請求項1～77

のいずれか1項に記載の方法。

79. 混合染料が使用される請求項78に記載の方法。

80. 請求項1～79のいずれか1項に記載の方法でそのような表面を着色する工程を含む、陽極酸化されたマグネシウム又はマグネシウム合金の耐腐食性を増大させる方法。

81. 液体キャリアー中のその少なくとも1つの化学種が、ビニルスルホン官能基の種類を有する反応性染料のそれである請求項80に記載の方法。

82. 請求項1～81のいずれか1項に記載の方法で処理されたマグネシウム又はマグネシウム合金物品。

## 【発明の詳細な説明】

マグネシウムまたはマグネシウム合金物品の着色

本発明は、マグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化その他の酸化された表面（化学的意味として、即ち、より高い酸化状態であって、酸化マグネシウムに限定されない）を有するマグネシウム又はマグネシウム合金の着色方法、その方法の生産品、及び関連の装置と方法に関する。また、本発明は、耐腐食性を高めるための関連方法に関する。

陽極酸化された（又はその他の化学的に酸化された）マグネシウム合金物品の血色は、陽極酸化アルミニウムで入手できるような範囲を与えようとする研究者の検討による殆どの試みを挫折させてきた。陽極酸化アルミニウムの着色はいくつかの方法によって実施できるのに対し、マグネシウムについては、長年にわたって研究がこの目的に向けられてきたにもかかわらず、簡単に実施できる類似の方法がない。

アルミニウム上で生成した殆どの陽極性膜は、気孔の間隔、サイズ、及び均一な分布を特徴とする規則的な六角形の気孔構造を有し、アルミニウムを着色するいくつかの選択肢は、着色剤（染料、金属イオン、又は顔料）を気孔に導入することをする。着色工程が終了すると、その物品は一般に気孔を閉塞させて事実上その着色剤をその場所に固定する「シーリング」処理がなされる。遷移金属イオンは、この仕方で使用されると強い着色作用をもたらす。

マグネシウム陽極性膜は、同様に気孔構造を特徴とするが、アルミニウムとは異なり、うまく特徴づけられず、気孔は不均一に分布する。この気孔は、直径がいろいろであるが、一般にアルミニウム

気孔よりも大きい。また、陽極性膜は半透明又は不透明であって、透明ではなく、このため、気孔の中に導入された化学種からの着色作用はより制限される。

それにもかかわらず、陽極酸化マグネシウム物品の上にある程度の着色を形成しようとする従前の研究者は、アルミニウム着色系の使用を試みてきた。これらは、全くの不成功であった。1つの理由は、殆どのアルミニウム着色系が、アルミニウムが割合に溶解に耐える酸性pHの条件下で行われることである。マグネ

シウムは、アルミニウムの両性挙動を呈せず、一般に、酸性条件下で陽極酸化され、殆どのマグネシウム陽極酸化プロセスはアルカリ性である。マグネシウム物品に適用される酸性プロセスは、通常、金属の迅速な溶解をもたらす、金属を被覆して不動態にする不溶性マグネシウム化合物を生成するいくつかの酸が例外をなす。

このため、酸性着色系は、マグネシウムには不向きであり、一般に、基材金属と同時に陽極性膜の攻撃をもたらす。金属を陽極酸化する主な理由の1つが耐腐食性の向上であるため、基材又は陽極性膜を攻撃する着色プロセスは忌避される。

陽極性膜の気孔の中に遷移基材を導入する方法が開発されたとしても、首尾よいとは思われない。これは、マグネシウムは、アルミニウムよりもかなり程度の高い反応性金属であるため、膜気孔の基部にこのような化学種が存在することは、腐食を容易に開始させるマクロな化学電池を導入することになるからである。耐腐食性は、マグネシウム基材を陽極化する理由であるため、基材の腐食感受性の増加は、一般に、商業的に受け入れられない。

米国特許第4551211号(宇部興産社)は、非常に高い濃度のアルミニウム(アルミネートイオンとして)を含む溶液中でマグネシウム物品を陽極酸化し、通常のアルミニウム彩色技術を用いて

着色可能な複合マグネシウム/アルミニウム酸化物マトリックスを生じさせる方法を開示している。この方法は、適用が困難であり、高価な化学物質(ヨウ化物)が必要なことに留意すべきである。ここで開示の着色法は、その他の陽極性膜には拡張されず、米国特許第4551211号はプロセスの複雑性を受容している。

別な着色の検討は、耐腐食性の低下をもたらしている。例えば、米国特許第4978432号(Schmeling)に記載のMAGOXID(商標)プロセスである。これは、マトリックスとホスフェートとアルミネートの塩が酸化物よりも好ましいといったマグネシウムの陽極酸化法である。このMAGOXIDプロセスの実施権者であるLuke Engineering of Ohioは、そのプロセス文獻の中で「このコー

ティングを着色するのにいくつかの進歩が得られた。しかしながら、現状では、耐腐食性のかなりの低下が、彩色の不都合な副次的作用である。」と記している。

ダスケミカル社刊行(1990年)の「マグネシウムの仕上操作」は次の記事を載せている。「マグネシウム陽極酸化は、本質的に、他の金属で用いられるのと同じ操作、即ち、汚れ除去、脱酸素、及び陽極酸化を踏襲する。アルカリと酸の双方の陽極酸化が実施できる。しかし、アルミニウム上のコーティングとは異なり、マグネシウムの陽極性コーティングは、それを彩色性にしない。マグネシウムへの着色作用のためには、透明な陽極酸化又は明るいピクルが、着色又は浸漬染色の透明ラッカーと併用される。」

本発明に到るまで、マグネシウムを着色するのに望ましい意義のある提案がなされていない。即ち、その他の望ましい特性を犠牲にして限られた成功を得てきた従来技術の方法とは全く異なる。本発明者は、これらにはいくつかの理由があると考え、本発明者はそれらの点について理論づけているが、以降では、本願で偏ることな

く説明することとする。

本発明は、着色されながらも保護を与える陽極酸化その他の酸化表面を有する材料を提供する、マグネシウム又はマグネシウム合金を着色する方法に関するものである。用語「その他の酸化表面」とは、米国特許第4551511号のような種々の化学種の酸化金属を用いて表面を改質することを意味するのではない。

また、本発明の目的は、本発明の方法によって改質された生産品、及び関連の方法と手段を提供することである。

第1の局面において、本発明は、マグネシウム又はマグネシウム合金物品を着色する方法であり、本方法は、本物品がマグネシウム又はマグネシウム合金の陽極酸化その他の酸化表面を有することを確認し、又はその物品にそれらの表面を提供し、

その陽極酸化その他の酸化表面に、ある条件で又はある連続的条件で液体キャ

リヤー中の少なくとも1種の化学種の染色成分を接触させ、その陽極酸化その他の酸化表面の完全性を実質的に損なうことなく、反応又は吸着によって表面に染色団を結合させる（直接に又は染色団に結合した成分又は化学種による）。

好ましくは、その条件は、マグネシウムがアルミニウムと合金になっていたとしても、その表面に堆積したアルミニウム成分を除去する。

好ましくは、そのキャリアーは水である。

好ましくは、その表面は陽極酸化される。

本発明のある態様において、その表面は化学的に酸化される。

好ましくは、その条件は高温を含む。

好ましくは、その接触工程は浸漬によるが、適当であればスプレーも選択することができる。

好ましくは、本方法は、液体キャリアー中の染色成分の少なくとも

も1種によって、接触の前に陽極酸化その他の酸化表面を洗浄することを含む。

好ましくは、本方法は、液体キャリアー中の染色成分の少なくとも1種によって、接触の後に洗浄する工程を含む。

好ましくは、その条件は、近中性、中性、又はアルカリ性pHを含む。

好ましくは、そのpHはアルカリ性であり、又は染色プロセスが許容する限り少なくともアルカリ性である。

好ましくは、その化学種は、反応性染料、直接染料、バット染料、硫黄系染料、及び分散染料（カラー指標として定義）からなる群より選択される。

最も好ましくは、その化学種は、反応性染料、直接染料、バット染料、及び硫黄系染料からなる群の1種である。

好ましくは、その化学種は、ビニルスルホン、モノクロロトリアジン、ジクロロトリアジン、ピリミジン、フタロシアニン、キノキサリン、アミン誘導体、モノフルオロトリアジン、アントラキノン、インジゴ、ハロゲン化インジゴ誘導体、ポリスルフィド、及びジアゾフェノールからなる群より選択される。

好ましくは、その化学種は、ビニルスルホン、モノクロロトリアジン、ジクロロトリアジン、ピリミジン、フタロシアニン、キノキサリン、モノフルオロトリアジン、

アジン、アントラキノン、インジゴ、ハロゲン化インジゴ誘導体、ポリスルフィド、及びジアゾフェノールからなる群より選択される。

もう1つの局面において、本発明は、

(1) 染料がその水溶性の還元されたロイコ状態で存在するように、硫黄系布地染料とともにアルカリと還元剤を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) 次いで、その物品を酸化性溶液の中に浸し、その表面上に染料を形成する

ことを含む又はからなる。

好ましくは、その浴は約90℃の約30分間である。

好ましくは、その硫黄系布地染料は、布地を染色するのに使用される通常濃度の約2倍で提供される。

さらにもう1つの局面において、本発明は、

(1) 染料がその水溶性の還元されたロイコ状態で存在するように、VTA布地染料とともにアルカリと還元剤を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) 次いで、その物品を穏やかな酸性酸化性溶液の中に浸し、その物品の表面上に染料を形成する、

ことを含む又はからなる。

好ましくは、その還元剤は亜ジチオン酸ナトリウムである。

好ましくは、その物品は約70℃で約30分間浸される。

好ましくは、そのバット布地染料は、布地を染色するのに使用される通常濃度の約2倍で提供される。

好ましくは、その物品は、その穏やかな酸性酸化性溶液の中に5分間浸される。

さらにもう1つの局面において、本発明は、

(1) ビニルスルホン反応性布地染料を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) その物品を洗浄する、  
ことを含む又はからなる。

好ましくは、その浴は約12のpHで提供され、その物品は、少なくとも60℃(好ましくは80℃)で約30分間浸される。

好ましくは、その浴は反応性染料と、さらに、炭酸ナトリウム、

水酸化ナトリウム、又はケイ酸ナトリウムの少なくとも1種を含む。

好ましくは、その浴は、5g/lの濃度の反応性染料、やはり5g/lの濃度の炭酸ナトリウム、及びpHを約12に上げるのに足る濃度の水酸化ナトリウムを含む。

好ましくは、その洗浄は、水中の少なくとも60℃である(好ましくは、エチレングリコールのような洗浄剤を使用)。

さらにもう1つの局面において、本発明は、

(1) モノクロロトリアジン反応性布地染料を含む浴を提供し、

(2) その物品をその浴の中に浸し、

(3) その物品を洗浄する、

ことを含む又はからなる。

好ましくは、その浴とその物品は、約60℃で約30分間浸される。

好ましくは、その浴は、反応性染料と、さらに、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム、及び水酸化ナトリウムの少なくとも1種を含む。

好ましくは、その浴は、0.5~2%の濃度の反応性染料、染料の濃度と同じ濃度の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、0.5~1%の炭酸ナトリウム、及び0.25%の $\text{NaOH}$ を含む。

好ましくは、その洗浄は80℃の水である。

本発明の1つの態様において、その表面は陽極酸化され、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、ビニルスルホン官能基を有する種類の反応性染料であり、その条件は、陽極酸化表面を液体染料組成物に浸漬又はスプレー少なくとも10分間施す際の温度範囲は30~100℃であり、その後、高温で水を用いて洗浄工程が行われる。



好ましくは、その接触時間は約30分間である。

好ましくは、その洗浄工程は、湿潤剤を含む温水で行い、水系洗浄用組成物の温度は80℃以上である。

好ましくは、液体染料組成物を用いて浸漬又はスプレーする温度は約60℃である。

好ましくは、その染料は、水系中で少なくとも約0.5重量%(W/V)の濃度を有する。

本発明のもう1つの態様において、その表面は陽極酸化され、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、モノクロロトリアジン官能基を有する種類の反応性染料であり、浸漬又はスプレーによる接触の際の条件は高温での接触である。

好ましくは、その接触時間は30～60分間の時間である。

好ましくは、その高温での接触は約70℃以上である。

好ましくは、その染料濃度は0.5～2重量%である。

好ましくは、染料に実質的に等しい濃度の硫酸ナトリウム、0.5～1.0重量%の炭酸ナトリウム、約0.25重量%の濃度までの水酸化ナトリウムがさらに存在する。

好ましくは、湿潤剤を含む温水と80℃以上の温度での洗浄工程がある。

本発明のもう1つの態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、ジクロロトリアジン官能基又はモノフルオロもしくはジフルオロトリアジン官能基を有する反応性染料である。

好ましくは、その条件は、モノクロロトリアジン官能基についてのものと同様である。

さらにもう1つの態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、ピリミジン型の反応性染料である。

別の態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、バット染料である。

好ましくは、その染料はアントラキノン又はインジゴ誘導体である。

好ましくは、バット染料は水中の分散され、還元剤とアルカリを併用して水溶性のロイコ状態まで還元される。

好ましくは、そのロイコ染料は、浸漬又はスプレーによって陽極酸化マグネシウム物品を着色するのに使用される。

好ましくは、ロイコ染料の温度は高い。最も好ましくは、60℃以上である。

好ましくは、ロイコ染料のpHは11.5以上である。

好ましくは、ロイコ染料で染色した物品は冷水中で濯ぎ（例えば、5秒間）、次いでロイコ染料が不溶性顔料に転化されるように酸化される。

もう1つの態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、硫黄系染料である。

好ましくは、その成分はポリスルフィドに結合する。

好ましくは、その硫黄系染料は、水中に分散され、還元剤とアルカリを併用して水溶性のロイコ状態（チオール状態）まで還元される。

好ましくは、そのロイコ染料を使用し、浸漬又はスプレーによって陽極酸化マグネシウム物品を着色する。

好ましくは、ロイコ染料の温度は高い。最も好ましくは60℃以上である。

好ましくは、ロイコ染料のpHは11.5以上である。

好ましくは、ロイコ染料で染色した物品は冷水中で濯ぎ（例えば、5秒間）、次いでロイコ染料が不溶性顔料に転化されるように酸

化される。

さらにもう1つの態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、直接染料である。

好ましくは、その直接染料は、スルホン酸ナトリウム基に結合した染料成分を含む。

好ましくは、直接染料は、溶液中に0.5～2重量%存在し、流ナトリウムが0.5～2重量%であり、所望により、約0.25～1重量%の濃度まで炭酸ナトリウムを含む。

所望により、約10～20直流ボルトの陽極電位が陽極酸化物品に印加されて

よい。

好ましくは、染料溶液の温度は少なくとも60℃である。

好ましくは、染色された物品を染色の後に洗浄する。

さらにもう1つの態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、分散染料である。

好ましくは、染料は、少なくとも0.25重量%の範囲まで水中に分散される。

。

好ましくは、エステルキャリアーが染色を助長するために添加される。

好ましくは、その物品は、100℃以上の染料ディスページョン中に導入され(例えば、減圧下)、その接触を20~90分間維持される。

好ましくは、その後に物品は洗浄される。

さらにもう1つの局面において、本発明は、前述のプロセスによってその表面を着色する工程を含む、陽極酸化マグネシウム又はマグネシウム合金の耐腐食性を高める方法である。

好ましくは、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、ビルニスルホン官能基を有する種類の反応性染料である。

本発明のある態様において、液体キャリアー中のその少なくとも1種の染料成分は、マグネシウム塩を形成する酸を用いた酸染料である。

好ましくは、その酸は乳酸である。

所望により、1種以上の染料成分を含む液体との接触工程は、多数段階のプロセスである。このような多数段階のプロセスは、多数の浸漬、順次のスプレー、又は浸漬とスプレーの併用からなることができる。

所望により、混合染料から得られるような複数の適合性のある染料成分が使用される。

もう1つの局面において、本発明は、着色された陽極酸化その他の酸化表面を有するマグネシウム又はマグネシウム合金であり、その着色は、本発明による方法を用いて得られる。

次に、本発明の好ましい態様を説明する。

図1は、場合により好ましい随意的の工程を示す簡単なフロー図である。

着色される好ましい表面は、PCT/NZ96/00016 (W096/28591) (Barton) に記載又は本願と同日出願の本出願人のPCT出願に記載のプロセスにより陽極酸化されたものが挙げられる。

本発明者は(理論に束縛される意図はない)、マグネシウムを陽極酸化する従来の検討は、公知のアルミニウム技術の影響下でなされており、アルミニウムに適用可能な技術がマグネシウムに作用するように若干改良されたものと思われる。

しかしながら、このアプローチには欠陥があると考えられる。金属アルミニウムとマグネシウムは基本的に相違する。アルミニウムは両性であり、一般に、酸性媒体の中で陽極酸化される。強アルカ

リの溶液中でその金属は溶解し、水素を発生する。



マグネシウムは強アルカリとは反応せず、酸化マグネシウムは水酸化ナトリウムのような塩基中で不溶であるのに対し、酸化アルミニウムはそのような塩基中で容易に溶解する。

アルミニウムの酸化は、約0.1 μmの直径を有する規則的な六角形の気孔を特徴とする明瞭な表面の酸化物層を生成する。これらの結果は、部分的又はゆっくりと溶ける電解質中の陽極性膜の溶解に由来する。マグネシウムも同様に気孔を形成するが、その電解質中の陽極性膜の溶解性のため、それとは相違する。アルカリ電解質中でその膜は不溶性のように観察される。使用されるような酸性電解質中では若干溶解性であるが、不透過性バリア膜が生成する添加された化学種の存在を伴う場合のみである。例えば、マグネシウムの陽極酸化は、フッ化マグネシウムの不透過性層が生成するフッ酸溶液で行うことができる。

アルミニウム上に生成した陽極性膜は、薄膜では透明であり、気孔の深くの顔料又は染料に由来して着色し、このため、膜に全体的な着色を付与する。アルミニウム染料系は、マグネシウム陽極性膜に直接適用することはできない。

マグネシウム基材上に生成した膜は透明ではなく、自然的な色である。これは

、場合により白色から離れるが、極めて暗いこともあり、陽極酸化の電解質と条件によって決まる。このような膜の着色は、染料を、いずれの場合も不規則で一般に2~5  $\mu\text{m}$ の範囲の直径を有する気孔に導入する単純な仕方ではない。

このため、マグネシウムに使用するのに適切な着色剤は、どんな自然色でもマスクする必要があり、その表面は、それ自身が強い接着層をさらに提供しなければならない。マグネシウムを着色するた

めの何らかの適切な方法は、コーティングの透明性のため、表面に別な層を加えることが殆ど避けられない。

ある転化コーティングが、マグネシウム基材に使用するのに利用でき、これらは、場合により、強い色の基材を生成する。例えば、イギリス特許493935号は、マグネシウム物品の上にクロム酸塩又は過マンガン酸塩の転化コーティングを形成することができる方法を記載している。この方法によって形成されたコーティングは、一般に非常に暗く、さらに黒い。これは、本発明の目的においては「着色」とは認められず、その着色はコントロールすることができず、生成したコーティングは真の陽極性膜ではないからである。このプロセスは、陽極性膜又は既に存在するその他の酸化膜には適用できない。過マンガン酸塩やクロム酸塩のような遷移金属化合物が存在すると、これらのプロセスによってなされた耐腐食性が、ミクロ化学電池の生成によって低下する。

アルミニウム染料の1つの部類は、プロセスの第2段階で不溶性の色が沈着する2段階プロセスによって生じる無機化合物を含む。第1段階は、酸化アルミニウムの陽極性膜の中の気孔に水溶性化学種を導入する。この化学種は、陽極性膜の表面に吸収される。陽極性膜の気孔中へのこれらの化学種の拡散は、ゼータ電位として知られる膜の表面電荷に支配される。通常、これは正であるが、適当な電解質中では変わることもある。

ダブル浸漬法は、正しいシーケンスでのみ機能する。したがって、例えば、酢酸コバルトと過マンガン酸カリウムとを用いるこの方法によってブロンズ色を生成する際には、アルミニウム物品を最初に酢酸コバルト溶液に浸す必要がある。もし過マンガン酸塩を最初に用いると、カリウムカチオンが優先的に吸着され、

酢酸コバルトとの反応に利用できる過マンガン酸イオンを残さないと考えられる

。

アルミニウム上の陽極被膜を着色させるために用いることができる、2成分系の無機的な塩ベアの例は、以下を含む：

- ・酢酸コバルト／過マンガン酸カリウム塩 プロンズ
- ・アンモニウム第2鉄オキザレート／フェロシアン化カリウム青色
- ・アンモニウムオキザレート第2鉄／タンニン酸 黒
- ・硫酸銅／アンモニウム基スルフィド 緑
- ・硝酸鉛／クロム酸カリウム 黄色
- ・硫酸第2鉄／フェロシアン化カリウム ブルシアンブルー

可溶性化学種の吸着が細孔の内部で起こり、且つ、表面化学および酸化アルミニウム陽極膜の電荷上で依存するため、この方法はアルミニウムに特異的である。従って、無機イオンを含む平行プロセスは、マグネシウムの陽極膜のためには存在しない。

多くの場合、染料は基材との化学反応を受けるよりはむしろ吸着されるが、アルミニウム上で有機的な着色も使用することができる。酸および直接染料は通常は基材と反応するが、色が生成するけれどもアルミニウムの陽極膜上ではそれらは反応しない。その色は、特に耐洗浄性または耐光性ではない。

真の化学反応がある場合で、耐光性の色が生じる。金属複合体酸の色タイプの染料は、このカテゴリーに入る。これらは、アルミニウム原子と新しい複合体を形成するように見える。

また、アルミニウムを着色するシングルディップ無機浴もある。その顔料が直接細孔中に吸着すると考えられる。これらのプロセスは、pHに非常に感受性な傾向がある。

マグネシウム上でこれらの試薬を用いることに関連して、2つの

ポイントが明白である：

1. アルミニウムに作用する染料は、酸ベースのものであり、マグネシウム上

で生成された陽極膜に対して、通常、悪影響を及ぼすであろう。

2. 細孔の内部での無機化合物の析出は、そのフィルムの半透明な性質のために、マグネシウム上では効果的でないであろう。

したがって、マグネシウムを着色させるためのアルミニウム染料の使用は、陽極膜が非常に高い酸化アルミニウム含量を有するように変性された上記の特別な例（米国特許第4, 551, 211）以外では効果的でない。

#### アルカリ性条件のための染料

我々は、マグネシウムがアルカリ性の条件の下で最も良く陽極酸化されるため、適切な着色技術もアルカリ性のpHの条件の下で動作すべきと考がえる。このような技術は、酸化マグネシウム基材と、良好な色堅牢度との間の効果的な結合を与えねばならない。

大規模な範囲の染料および着色化学製品は未だ世界的に入手可能であるが、これらは、特定の応用のために設計されて来た。

既存の着色化合物の範囲は、ペイント中で光り輝く白色として非常に広く用いられている二酸化チタン等の単純な顔料、および写真の基礎であるところのエキゾチックな化学的に形成された染料を含む。

この議論中で「顔料」は、不溶性で非反応性の着色分子であるとみなすことができる。通常、キャリアーはそれが適切な場所のままでいることを確実にすることを要求するけれども、それと近接した接触であることによって、顔料は物品を着色することができる。例えば、二酸化チタンは、溶液または溶媒中で化学的に不活性且つ不

溶性である。それは、適切なキャリアー中のサスペンションの中の物品に塗布されたとき、ペイント中で分散して、不透明な、輝いて白い層を形成する。いくらかの溶解しない着色化合物はまだその基材と化学的に反応することができるため、不溶性のみでは顔料にならない。

他方、「染料」は、そのキャリアー中でしばしば可溶性であり、そして、多くの場合、それが結合する基材と化学的に反応性である。いくつかの場合、「反応」は、それが真の反応であることができる一方で、包接化合物、水素結合または

ファンデルワールス結合の形成であることができる。

いくつかの場合、着色剤当初は染料であるが、それが一旦着色されるべき基材に通されると顔料に変換されるため、顔料と染料の間には重複がある。いくつかの場合、顔料は可溶性の反応性の形へ変換され、次いで染料となり、その塗布後に顔料に再変換される。

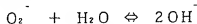
繊維への適用のために設計されたいくつかの着色化合物が、マグネシウム陽極膜を着色する際の適用を有することを我々は決定した。多くの場合、その方法の最適化は、適用および使用の条件の変更を必要とした。いくつかの場合、陽極またはカソードのポテンシャルがマグネシウム物品に印加されることができると我々は見いだした。このようなポテンシャルは、同じ染料系での使用のための如何なる繊維材料にも印加されない。また、それによって繊維繊維が染料分子を吸着するメカニズムの通常は一部である、繊維浸透プロセスに対する単純な平行は、ない。アルカリ性の繊維染料が使用される多くの場合、それが繊維の軟化および膨潤を促進するので、その染料浴に存在する水酸化ナトリウムは、その繊維への浸透を助長する。最も適用可能な染料は、綿等のセルロース誘導体繊維に適用されたそれらである。綿繊維は、不活性なセルロースに囲まれた

多価アルコールの中心のコアから成る。

陽極マグネシウム基材は、そのその表面上にこのような化合物を有さず、組成中で完全に無機的である。

マグネシウム上で生成された陽極膜の正確な化学組成は、使用された方法に依存するが、いくつかの共通の一般的な特徴がある。

典型的に、マグネシウムを陽極酸化する際に用いられる電界は、非常に高く、形成フィルムの脱プロトン化を生じ、したがって、水酸化マグネシウムというよりはむしろ酸化マグネシウムを生じる。通常酸化物イオン、 $O_2^{2-}$  は、水溶液中で即時に加水分解される：



マグネシウムの陽極酸化の場合、電界はしばしば、活性な反応サイトにおいて酸化物イオンの存在を確実にするのに十分なメートルにつき  $1 \times 10^9$  ボルトの



領域にある。

マグネシウムに「陽極酸化を行う」広く用いられている一般的な方法は、水酸化ナトリウムおよび添加剤、または酸性の弗化物塩プラス添加剤を含む電解質をベースとする。典型的に、これらの方法は、含まれた化学種と一緒に酸化マグネシウムを含む、ラフな、多孔質の部分的に焼結された陽極膜を生成する。表面上で、加水分解のために、いくつかの水酸化マグネシウムが形成される。

特殊化された方法は、他の化学種を生成するため、またはその電解質中に存在する化学種を含むためにしばしば設計される。このような化学種は、シリケートまたはボレートを含むことができる。上記した米国特許第4,978,432号に記述された方法は、磷酸マグネシウムおよびマグネシウムアルミン酸を形成させる意図で反応場所で行うことができるカチオン性の化学種を確実にするよう設計されている。たとえそうであっても、酸化および水酸化マグネシウムもフィルムの一部として特徴となると予想される。

PCT/NZ96/00016 (WO 96/28591) 中に開示された方法も、いくつかの表面水酸化マグネシウム形成を伴う主に酸化マグネシウムを含む陽極膜を形成するが、それは、このことを、その被膜のより少ない焼結と、細孔のより均一な分配に至る方法で、行っている。

明らかに陽極酸化された金属基材は、繊維浸透性の織物染料を用いて通常に着色された表面と異なっている。

これらの違いにもかかわらず、我々は、カラーインデックスに記述され、織物適用のために意図された化合物のある類が、陽極酸化されたマグネシウム基材に適用して、満足な色を生じることができることを確定した。他のものも同様に機能するが、これらは以下のような化合物の類である：

ビニルスルホン、モノクロロトリアジン、ジクロロトリアジン、ピリミジン、フタロシアニン、キノキサリン、アニリン誘導体、モノフルオロトリアジン、アントラキノン、インジゴ、およびハロゲン化されたインジゴ誘導体、ポリスルフィド、およびジアゾフェノール。

通常、これらの染料は、基材に化学的にまたは物理的に結合することができる

反応性の基に結合している官能性の基である発色団を含む。異なって反応して最終的な着色物品を与える染料中で、同じ発色団を用いることができるため、官能性基中ではかなりの重複があり、且つ、反応性の基の各類をよく考えることが必要である。発色団の重複の良い例は、トルコ石染料の領域中にある。大部分のトルコ石染料はフタロシアニンをベースとしており、それは適切に置換されたとき青色と緑の色相の範囲を形成するが、容易に他の色を形成しない。この発色団は、反応性染料および直接染料、および適当な場合には他の類でトルコ石シェードを与えるために広く用いら

れている。

化合物の類の範囲内で、個々の化合物のそれらと異なる色を得るために、染料を混合することができる。染料の混合が行われる時は、最も効果的な混合戦略は、反応性の基のみならず発色団の類似したタイプを混合するということに注意しなければならない。したがって、ビニルスルホン反応性染料とモノクロロトリアジン反応性染料とを混合することは可能であるが、反応性における差違のため、得られる結果は、予想されたようなものではない。また、もし例えば、2つのビニルスルホン反応性染料が混合されたならば、それらの発色団は相溶性がないため期待された中間の色は得られないかもしれない。頻繁に、与えられた任意の染料セットについて、これらの染料が悪影響なしに全ての割合で混合することができるため、それから広い範囲の中間色を生成することが可能な3つの染料である特定されたトリクロミックのセット（最も一般的には黄色、青色および赤色の染料）がある。

また、いくつかの状況において、第1の染料中の方法を完了した後、第2の染料中にマグネシウム物品をダブルまたはマルチ浸漬することが望ましい場合がある。各ステージの間における基本的な化学不適合性がないと仮定して、これは可能であり、反応性染料の注入によって生じる耐腐食性の基材を生成するために一般に使用することが可能であるが、その物品を着色するためにより耐光性の染料を用いることもできる。第1の工程として反応性染料を含む方法によって、または全ての反応性サイトが反応性染料に化学的に結合しない、いくつかの場合にお

いては、直接およびバット染料の水素結合は、通常は影響されず、第2の反応性染料で物品をダブルディップすることができる。

また、陽極酸化された物品を染めることは、その物品の塩水スプ

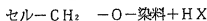
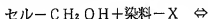
レー耐性を増大させる理由のため、および、最終の生成物で如何なる特定の色の要求がないために、実施することもできる。テストにおいて、陽極酸化されたテストプレートの塩水スプレー耐性は、それらのテストプレートが着色された場合にはかなり改良されることが判明した。いくつかの状況において、塩水スプレー耐性の100%の改良を得ることができ、それにより、この理由のみでも陽極酸化された物品の着色を正当化することができる。

### 反応性染料

これらの化合物は、通常、その染料分子と基材の間の真の化学反応があるため、そのように命名されている。反応性染料のかんりの範囲はカラーインデックスにリストして、見出すことができるが、新しい化合物が絶えず合成されている。セルロース分子中で、環に結合された第2のヒドロキシル分子がある：



反応性染料のものは、以下の反応によって酸素を橋かけする：



結果として、高い程度の耐洗浄性を示す、強い接着性の、化学的に結合した色得られる。しなしながら、代替的で望まれていない副反応も起こる：



染料のこの加水分解は、不都合なことに、アルカリ性条件の下でより速く進行し、不都合なことに、それはまた、染色反応を活性化し且つ触媒するために要求されるまさしくその条件である。加水分解された染料は通常は接着性に貧しいため、それは染色後に徹底的に洗い落とされなければならない。大部分の反応性染料は、低い直染性を有するため、加水分解された染料は、染められた物品から簡

単に除去することができる。染料の加水分解は、染料浴のpHを下げる効果を有

する。

マグネシウム基材上の陽極膜が本質的に酸化マグネシウムを含んでいるため、このような染料が良好にマグネシウムに作用することは、通常予想されない。しかしながら、酸化マグネシウムのいくつかの表面加水分解は、熱力学的に有利である：



したがって、染料は、セルロース分子中で起こったように、水酸化マグネシウムと反応して、酸素原子に橋かけすることができる。表面上水酸化マグネシウムが形成されるため、染色のこの形は、先立つ議論の要求を満たす。

マグネシウムの陽極膜への反応性染料の適用は、裸の最小限で、反応性染料と塩基を含む溶液中で実施される。しばしば追加のアルカリ、および、時々、イオン性の塩は、染料の消耗を改善することができる。染色反応は、よりアルカリ性の条件下で、より活性となり、塩の存在は、共通イオン効果のために、染料が基材表面上で凝集するのを助長することができる。反応は、通常は約60℃で、および時々それより高い温度で起こる。

いくつかの状況の下で、酸化マグネシウムの表面に電荷を印加することにより、染色反応が有利な影響を受けることができる。これは、基材に陽極酸化するために用いられる電解装置によって、簡単に行うことができる。

加水分解された染料は、その染料浴中に不可避免的に存在し、これのいくつかは、マグネシウム物品の細孔中に放散して、表面に弱く付着する。反応性染料は、その染料分子の広く加水分解する性質のために、繊維産業によって長く不適切であるとみなされて来た後、マグネシウム上の陽極膜を染めることがなお可能であるように見え

る。多分、加水分解された染料は基材に化学的に結合することができず、物理的に吸着されねばならないために、得られたシェードにおいて、しばしばわずかなシフトがある。

加水分解された染料がまだ満足な着色を与えるかもしれない見えるけれども、未反応のおよび接着性が乏しい多量の染料を除去するための、それは通常、染色

の後に湿潤剤を含む熱い水溶液で、よくすすぐがなければならない、そうでなければ、乾燥マークがマグネシウムの物品の仕上げに影響を及ぼすであろう。

反応性染料中に存在する官能性基は、通常、ビニルスルホン、またはモノクロロトリアジン等のトリクロロトリアジン（シアトル酸トリクロリド）誘導体である。いくつかの反応性染料は、2個以上の反応性基を含む。2個の反応性基が存在する場合、例えばビニルスルホンをモノクロロトリアジン基と組み合わせることから利益を生ずることができる。もし一つの基が加水分解するならば、その染料はまだその基材に化学的に結合することができる。



セルロース繊維に浸透し、したがって反応を可能にするように、反応性染料は小さい分子でなければならない。これは、一般的に一つの発色団のみを意味し、これは最も有利には、モノアゾまたはジアゾ化合物等の小さい基であるべきである。しばしば、反応性染料は以下の構造を有するであろう：

発色団-NH-（反応性基）

時には、反応性染料へ第2の発色団を結合することによって中間体色を付けることも可能であるが、そのような場合、その分子は、

正しく反応性染料として機能するためには一般的にあまりに大きい。一つの例は、C I Direct Green 26であり、その中で分子は、反応性染料をベースとするが、シアトル酸なトリクロリドの分子に結合された2個の発色団、黄色と青色とを含む。

反応性染料中で陽極酸化されたマグネシウム物品を着色するために、我々は以下の工程を行うことを推薦する：

1. 陽極酸化の後、特に方法が酸フッ化物物方法であるならば、物品は充分に濯がれる。

2. 脱イオン化された水浴を約60°～80℃に加熱することによって、反応

性染料を用意する。

3. 塩（必要であるならば）、塩基（必要であるならば、炭酸ナトリウム等）とアルカリを加える（必要であるならば、水酸化ナトリウム等）。

4. 染料を加え、完全な溶解を確実にするために混合する。

5. 着色すべきされた物品を導入し、温度を維持する。大部分の反応性の染色方法は、20～60分を必要とする。

6. 熱水、好ましく85℃以上中で、エチレングリコール等の潤滑剤を含むものの中で、物品をすすぎ、浴中で少くとも2分維持する。

7. 接着性の乏しい加水分解された染料の残さが全て除去されるまで、工程#6を繰り返す。

もしすぎ工程が正しく行われれないならば、加水分解された染料が、乾燥して着色した物品上に乾燥むらを残す領域から、溶解除去される。もし必要ならば、このようなむらは、非常に熱いまたは沸騰した熱湯中で再濯ぎすることによって、除去することができる。マグネシウムを着色するために用いられる反応性染料は、織物に関して用いられる濃度より、しばしば大きい。繊維への適用のため

に繊維浸透を助長するための助剤を用いるニーズはない。

織物適用のための反応性染料が、その染料、ついで後に塩およびアルカリが加えられる染料浴中に次第に加えられることは通常である。マグネシウム基材を染める際には、このような方法は有利には見えない。

反応性染料（最も好ましい条件）：

(a) ビニルスルホン官能基染料。

比較的厚い陽極膜（15  $\mu\text{m}$ 以上）

\*温度60℃

\*染料濃度0.5%

\*炭酸ナトリウム濃度0.5%

\*1%染料浴溶液のpHを11.5に調節するための水酸化ナトリウム—これは典型的に約0.25%の濃度

\*染色時間少くとも10分、好ましくは約30分

\*すすぎ工程、非常に好ましいーエチレングリコール0.1%等の湿潤剤を含む熱水、最も好ましくは80℃（またはより高い）で1分またはより長く。

好ましくは物品が速く乾燥し、加水分解された染料の溶解がない温度に物品がある。

(b) モノクロトリアジン官能性基。

\*15ミクロンの陽極膜、最も好ましくは、より厚い

\*染料濃度0.5%~2%

\*硫酸ナトリウム濃度0.5%~2%、染料濃度に等しい

\*炭酸ナトリウム濃度1%

\*水酸化ナトリウム0.25%

\*温度ー最も好ましくは70℃（これより高い任意の温度で本方法は多分良好に作動するであろうが、より低温ではかなり遅い）

\*時間ー少なくとも10分、30~60分が典型的である

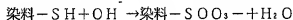
(c) 反応性の他のタイプー我々の出願に最も有利な条件は、例えばジクロトリアジン染料が同様の温度を必要とする、およびモノクロトリアジン染料への濃度、等の上記したそれらに類似したものである。ピリミジンベースの反応性染料も使用可能である。

### 直接染料

カラーインデックス中で直接染料として記述された化合物は、水素結合またはファンデルワールス力等の二次的な化学結合によってセルロース誘導体繊維に結合する。これらの結合は、真の化学結合ほど強くはないため、分子は大きく設計され、それによって、その結合を強化する。大部分の直接染料は、分子量で400~1,200に変動する。大部分の直接染料は、アゾ染料であって、直線の構造を有する。

直接染料は、水に可溶性でなければならない。一般に実際問題として、可溶性イオン性の塩、一般には硫酸ナトリウムまたは塩化ナトリウムが溶解している水溶液によって、直接染料がセルロース繊維に適用される。イオン性の塩は、染料と繊維との間の電荷移動を助長し、その繊維による染料の捕捉を高めると考えら

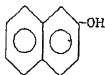
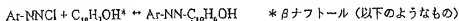
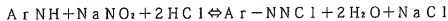
れているため、染色プロセスにおいて助長する。しばしば、直接染料は、スルホン酸ナトリウム基を含む。これらは、高い水溶解性を保証し、アルカリ性のpH条件の下で染料分子がイオン性の水溶液を形成することを可能にする：



染料発色団がマイナスに帯電され、それがプラスに帯電したあらゆるイオンを引きつけ、マイナスに帯電されたイオンまたは表面から反発される。イオン性の塩の添加は、部分的にはその染料が「ソルト・アウト」または凝集体が形成される「共通イオン」理論のゆ

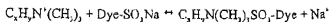
えに、染色において部分的に助長すると考えられる。水溶解性と基材への親和性との間にバランスがあるように、染料上への染料の消耗とさい。溶液の中に残っているそれとの間のバランスが確立される。pHがよりアルカリ性になると、染料水溶解性は大きくなる。それゆえに、ある点の後、それは不溶性の繊維というよりはむしろ、水性相のための染料の親和性を増大させ、したがって染料の消耗を減らす。

いくつかの場合、そばに染められた物品を後処理して染料を溶解しない形にすることにより、物品の堅牢度を改善することが可能である。これは、その分子のサイズを増大させることにより行うことができる。芳香環に結合した一級のアミノ基を含む直接染料は、ジアゾ化して、ナフトール成分にカップリングすることができる。アゾ基が加えられるため、この方法は染料の色を変える傾向がある。



長鎖炭化水素第3アミンを有するカチオン剤を添加して、耐洗浄性を改良することができる。





得られる有機物分子は非常に大きく、水に溶解しない。直接染料の水溶液に添加されたそのような薬剤は、染料の沈殿をもたらす。

マグネシウムの場合、この染料は、陽極フィルムの表面に作られ

た水酸化物の層への親和性を持つことができる。得られる結合は、水の中で存在するのと同様な水素結合である。

マグネシウム物品への直接染料の適用は、直接染料、塩（一般には硫酸ナトリウム）及び、場合によっては炭酸ナトリウム又は他の適当な塩基を含有する溶液を作ることを含むことがある。硫酸ナトリウムの使用は、塩化物イオンがピッチング腐食の開始剤として注目され従って陽極フィルムの気孔内で望ましくない化学種であるので、塩化ナトリウムの使用よりも好ましい。この染料は通常約70℃に加熱するが、場合によってはより高い温度が望まれることがある。

染色は通常、60分で完了する。

可溶性染料分子は、硫酸ナトリウムが解離するときに負に帯電する傾向があるので、染料浴に適用される陽極電圧は染料の付着を実質的に改良することができる。そのような電圧は通常かなり低い、陽極フィルムが有効な絶縁体なので、このフィルムの厚さに依存している。通常、電圧は50ボルト未満である。

直接染料（最も好ましい条件）

- \* 0.5%～2%重量%（w/v）の濃度で染料浴を調製する。

- \* 同様な濃度、すなわち0.5%～2%重量%の濃度で硫酸ナトリウムを加える。

- \* 特に直接黒色染料に、0.5%重量%の炭酸ナトリウムを加える。

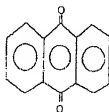
- \* 60℃に加熱し、物品を60分間にわたって浸漬する。

- \* 随意に、部品に10V程度の陽極電圧を印加する。

- \* 取り出して、すすいでそして乾燥する。

建染め（VAT）染料

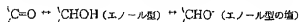
建築め染料は実際には不溶性の顔料である。これは、布帛又は陽極処理マグネシウム物品への適用のためのアルカリ条件において水溶性のロイコ型に還元され、その後、完成された物品上でかなり明るい耐洗浄性の不溶性顔料に戻される。従って、このような建築め「染料」は、ロイコ型では一時的にしか存在しない。建築め染料は、「建築め染料」という項目でカラーインデックス (Colour Index) に記載されている。ほとんどのものは、それ自体は無色である9, 10-アントラキノンに基づいている。しかしながら、このリング構造にアゾまたは他の発色団を付けると幅広い色が得られる。



建築め染料はインジゴ染料を含む。これは元々は自然の物質であり、耐光性ではないが、継続的な洗浄で時間が経過するに従って徐々に色あせ、デニムで特徴的な「色あせたデニム」の外見を作るために好まれる。インジゴ染料及びいくつかのハロゲン化誘導体はまだ使用されているが、現在ではインジゴとテトラプロモインジゴのみが商業的に重要なものとなっている。

良い建築め染料を作る縮合環多環式化合物も存在する。

建築め染料は、アルコールに還元することができるケト基の存在で特徴付けすることができる。これは、アルカリの pH の条件下で塩を作ることができる。



エノール型の「塩」はロイコ建築め染料である。これは水溶性であり、従って顔料でなく真の染料である。これに対してケト型は不溶性であり、顔料として分類される。

建築め染料は水酸化マグネシウム分子との水素結合を作り、それによって、染色された表面を作ると考えられる。陽極処理されたマグネシウム又はマグネシウム合金物品を建築め染料で染色するためには、以下の工程が推薦される。

1. 水への染料の分散。これは塊ができないように均一に行わなければならない。一般的に、現在ではアントラキノン及び他の建築め染料は $1\mu\text{m}$ 未満の粒度で入手でき、これは水に均一に分散させることを可能にする。

2. 還元。様々な薬剤を使用することができ、布地の染色で最も一般的なものは、通常はナトリウムハイドロスルフィットとして知られる亜ジチオン酸ナトリウムである。これは、エノール型の染料をもたらす。染料がマグネシウム基材に使用するためのものであると、亜ジチオン酸ナトリウムは満足な結果を与える。

3. 染料の吸着。アルカリ溶液中において、ロイコ建築め染料はマグネシウム物品の表面に吸着して、均一に着色された表面をもたらす。溶液中に過剰量の溶解していない顔料が存在すると、表面の「かぶり (bronzing)」をもたらすことがあるので、これは避けるべきである。

4. 還元した染料の酸化。還元した染料が基材上に層を形成した後で、還元した染料の酸化を酸化浴によって又は単に空氣に露出することによって行うことができる。適当な酸化浴は、過酸化水素又は過ホウ素化ナトリウム溶液を含むが、ニクロム酸塩を含む代わりの物を使用してもよい。最適な酸化浴は、酢酸を使用して pH 5~6 の酸性にする。還元したロイコ型染料の色は不溶性の顔料型のも

のの色と同じではなく、従って、得られる最終的なシェードは使用する酸化剤にある程度依存していることに注意すべきである。この例は、C I の建築めグリーン9である。これは空氣又は過酸化水素によって酸化したときは非常に暗いオリーブグリーンである。しかしながら、比較的強力な酸化剤中で酸化すると中間のシェードの黒色が得られる。

5. 酸化の後ですすぎを行って全ての過剰な染料を除去する。また、ほとんどの場合、染料の吸着と酸化の間ですすぎ工程を行って、過剰な還元剤及びアルカリ、更に全ての吸着しなかった染料を除去する。

過剰な還元はエノール型の染料の還元をもたらし、それによってシェード及び堅牢性の損失をもたらすことがあるので、この方法は注意深く釣り合いをとらなければならない。いくつかの建築め染料はロイコ型のときに光によって影響を受け、また他のものは供給水中のカルシウムイオンによって沈殿する。建築め染料

の調製のためには、脱イオン水を使用すべきである。遊離マグネシウムイオンも不溶性化合物を染料浴で沈殿させるので、陽極処理マグネシウム基材は、還元したロイコ染料が入っている浴に導入する前に非常に注意深くすすぐべきである。  
建築め染料（最も好ましい条件）

全ての建築め染料は、インジゴ染料系であろうとアントラキノンタイプであろうとに関わらず同じ一般的な特徴を有している。

染料系で黒色を達成することの固有の難しさのために、いくつかの黒色建築め染料では酸化方法がわずかに異なる。発色団分子は白色光条件で見たときに色を持つ。これは、この分子によって可視光スペクトルの特定部分が吸収されることによる。真の黒色は、可視

光スペクトルの全てを吸収することを必要とする。この理想的な条件は実際に得ることが容易ではないので、ほとんどの一般的な方法は、非常に暗い色を得て、そしてそれを黒に見えるような暗いトーンがもたらされることを意図した様式で適用する。いくつかの場合には、これはロイコ染料の比較的強力な酸化によって行うことができる。上述のようなC Iの建築めグリーン9は通常、暗いオリブグリーンのシェードであるが、このようにして黒に見えるようにすることができる。この結果は、セルロース繊維基材よりもマグネシウム陽極フィルム基材で達成することの方が難しい。従って、これは好ましい方法ではなく、またこの目的のために通常使用される酸化剤（クロムⅤ）は、一般に適用のために満足なものではないと考えられる。

#### 一般的な特徴

##### 建築め貯蔵溶液の調製

\*脱イオン水を85℃に加熱する。

\*100g／リットルの染料を加える（供給するときに、染料は実際には顔料であり、水に不溶なケト型の染料を含んでいる）。

\*10Mの水酸化ナトリウム溶液を250ml／リットル（400g／リットル）を加える。

\*完全に混合する。

\* 100 g／リットルの亜ジチオン酸ナトリウムを加える。

\* 85℃で15分間攪拌し、その後、冷却して栓をした黒っぽいフラスコに保存する（さもないと、溶液は空気中から酸素を吸収して性質が変化し、またいくらかのロイコ染料は感光性であるので、これは必要である）。

染料を「建て染め」するために、以下の用意をする。

\* 60℃の脱イオン水を800 ml／リットル（すなわち、10リットルの染料を作るために8リットルの脱イオン水で始める）。

\* 10 ml／リットルの10 M水酸化ナトリウムを加える。

\* 5 g／リットルの亜ジチオン酸ナトリウムを加える。

\* 100 ml／リットルの貯蔵染料溶液を加える。

脱イオン水で完全な量にして、60℃以上で30分間にわたって着色する部品を染色する。

\* 染色の後で、冷水中において5秒間すすぐ。

\*すすぎの後で、過ホウ酸ナトリウム（15、4 g／リットル）又は過酸化水素（0、5 %）又は混合物を含有する溶液であって、最も好ましくは酢酸によってpHを約5に調節された溶液において5分間にわたって酸化する。

\*取り出して、すすぎでそして乾燥する。

過酸化水素／過ホウ酸ナトリウム中において酸化する代わりに、物品を空気中（しかしながら完全な酸化には数日かかる）又は他の酸化剤中において酸化することができる。酢酸によって酸性化された二クロム酸ナトリウム又はカリウムは、非常に効果的である。

建築め染料は、これよりも高い濃度で使用してもよい。ここでは、数値は繊維を意図していた。濃度を2倍にすることによって比較的良好なシェードが得られることを我々は発見した（このことは100 ml／lの貯蔵染料の代わりの200 ml／lの貯蔵染料を使用することを意味する）。

建築め染料は空気中では長持ちしない。このことは、大気中の酸素の吸着と12以上に保たなければならないpHが低下することによる。このpHの低下は、亜ジチオン酸ナトリウムがケト顔料からエノール型に還元するときに酸を遊離さ

せることによる。過剰の亜

ジチオン酸ナトリウムを添加しなければならない場合、亜ジチオン酸ナトリウム1部に対して水酸化ナトリウムを1、2部の割合で、水酸化ナトリウムを添加しなければならない。

#### 硫化染料

形成される錯体多硫化物環の大きさが大きいために、錯体硫化染料は限られた範囲の色を与え、明るい色のものはない。しかしながら、マグネシウム基材へのそれらの適用は堅牢性で経済的である。これらは、カラーインデックスで説明されている。建染め染料と同様に、硫化染料は実際には細かく分散した顔料であり、染色を満足に行うために還元して可溶性の形にしなければならない。染色の後で、空気によって又は適当な薬剤を含有する酸化溶液によって、染料を酸化して不溶性の形に戻す。ここで、前記適当な薬剤は、大抵は水溶液の過ホウ酸ナトリウム又は過酸化水素である。

硫化染料は通常、チオールに還元することができる二硫化物である。硫化染料の正確な化学的性質はまだ完全には理解されていないが、還元反応は以下のよう進む。



ロイコ型の硫化染料を、大抵は約80℃である高温で水溶液中において、イオンの形の塩の存在下で物品に適用する。ここで、この塩は染料の消費を促進する塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムであることが多い。

染料のための還元剤は亜ジチオン酸ナトリウムでよいが、特許薬剤も利用できる。Glyceraldehyde、ヒドロキシ酢酸、ある種の糖、及び様々な他の薬剤が、そのような還元剤の一般に見い出されている成分である。いくらかの特許還元剤は、可溶性の

ロイコ型染料を発生させるためにも必要とされるようなアルカリも含有している。これは、別に浴に加えるアルカリの要求量を制限する。

アルカリは、チオールの可溶性を促進するためにも必要とされる。商業的な用

途では、水酸化ナトリウムを通常は使用するが、他のアルカリも同様にうまく機能する。

硫化染料に関する1つの問題は、完成した物品上でいくらかの染料の分解が起き得ることである。これは酸残留物の遊離をもたらし、マグネシウム部品に損傷を与えることがある。このために、酸溶液ではなく、穏やかなアルカリ酸化浴での仕上げが薦められる。

硫化染料を使用して陽極処理マグネシウム物品を染色するために、以下の工程が推薦される。

1. 陽極処理物品を完全にすすぐ。

2. 硫化染料浴を作り、約90℃に加熱する。染料浴は、イオンの形の塩を含んでいる。この塩は、好ましくは硫酸ナトリウムであるが、塩化ナトリウムを使用してもよい。還元剤を加えて、ロイコ染料を作る。亜ジチオン酸ナトリウムを使用する場合、還元工程が酸を発生させてpHを低下させるので、水酸化ナトリウム又は他の塩基を加えるべきである。

3. マグネシウム物品を入れて、30分間にわたって染料浴を90℃で維持する。

4. 過剰な染料を洗い落とす。

5. 大気酸化（完了までに数日かかる）によって又は薬剤、例えば過酸化水素又は二クロム酸溶液を使用することによって、染料を酸化させて不溶性顔料の形にする。建築め染料の場合と同様に、使用する酸化剤の性質は染料の最終的なシェードに影響を与えることができ、またロイコ染料は、酸化で作られる不溶性染料と同じ色で

はないことがある。

硫化染料（好ましい条件）

硫化染料は建築め染料とほとんど同様に機能するが、錯体多硫化物環は、還元剤の還元作用によって2つに分割されて、アルカリに可溶性になる。現時点で最も好ましい方法は、以下のようなものである。

\* 40℃の脱イオン水800mlで開始する。

\* 80 ml / リットルの硫化染料サスペンションを加える (C I のロイコ硫化染料ブラック 1 は、顔料の水性サスペンションとして販売されている)。

\* 80 ml / リットルの、特許アルカリ還元配合物である Reducer N S (商標) を加える。

\* 1 g / リットルの水酸化ナトリウムを加える。

\* 10 分間にわたって攪拌し、その後 85℃ に加熱する。

\* 85℃ で、60 ml / リットルの塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムを 10 分間にわたって加える。温度を 95℃ に上げる。

\* 着色する物品を導入して、この温度で 30 分間にわたって保持する。

\* 5 秒間にわたって冷水中ですすぐ。

\* 50℃ で 20 分間にわたって、建染め染料のように、過酸化水素 / 過ホウ酸ナトリウム溶液を使用して酸化する。建染め染料のように、様々な酸化剤を使用することができる。

硫化染料での 1 つの問題は、この染料が分解において酸を放出する傾向があることである。これは陽極フィルムを攻撃するので、好ましくない特性である。従って、マグネシウム陽極フィルム上でアルカリ性の表面を維持するために、酸化浴を酸性にしないことを推

薦する。

#### 分散染料

カラーインデックスは、複数の化合物を挙げており、ここでは発色団は意図的に不溶性の化合物に結合して染料を作る。これは微細に分散したサスペンションとして適用して、ある種の繊維、例えばポリエステルを染色する。これらの染料は浴に加えられるキャリアーによって又は繊維の表面で、非常少量が可溶化もされると考えられる。溶解した染料分子はその後、繊維中に移動することができる。モノアゾ及びアントラキノ分散染料が一般的であるが、多様性の範囲は、ジアゾ、ニトロジフェニル、メタン、スチリル、ベンゾジフラノン及びキノフタロン化合物を含む。キャリアー、例えばクロロベンゼン又は芳香族エステルは、基材の染料への親和性を増加させる。



これらの化合物は、織物繊維への分子間浸透によって機能するので、それらがなぜマグネシウム陽極フィルムを染色するのかは明らかではないが、これらのフィルムは、表面にいくらかの水和物が存在し且つ様々な化学種が存在するので、酸化マグネシウムのような単純な化合物ではない。分散染料ではステインが発生することがあり、これが洗浄に対して非常に耐性のある色をもたらすことがあることが知られている。従って、陽極フィルムと染料との間の結合はステインの性質以上のものである。これ自身は、着色した物品を一般的な用途に不適当にすることを暗示していない。これらの染料は陽極フィルムの気孔に入り込んでこれを塞ぎ、それによって着色効果を与えと考えられる。

分散染料（最も好ましい条件）

\*染料分散液を水の中で作って必要とされる0.5%~2%にする。

\*2%のキャリアーを染料浴に加える（一般には芳香族エステル）。

\*加熱して沸騰させ、物品を30~60分間にわたって入れる。

\*取り出して、洗浄し、そして乾燥する。

他の染料

上述の分類に加えて、他の染料を使用してマグネシウム陽極又は酸化フィルム基材で満足な色を得ることができる。

酸性染料は通常、基材と陽極フィルムの両方を攻撃し、明らかに満足できない結果を与える。しかしながら、一般的な配合物中において、酢酸を、不溶性のマグネシウム塩を作る乳酸又は同様な有機酸で置き換えることによって、比較的攻击性が低い配合物を得ることが可能である。この配合物は、非常に短い浸漬又は噴霧接触時間で満足な色であると考えられるステインをもたらすことができる。

この方法を行うためには、以下を必要とする。

\*1~2%の乳酸。

\*0.5~2%の酸性染料。

\*随意に0.5~2%の硫酸ナトリウム。

\*染料浴を60℃以上に加熱すること。

\*マグネシウム物品を短い期間、理想的には2分未満の期間にわたって浸漬す

ること。

＊完全に洗浄すること。

均一なステインは、全ての有意の表面又は基材の劣化なしに得ることができる。しかしながら、比較的長い浸漬は陽極又は酸化物フ

イルムの損失をもたらして、基材を攻撃することがある。

#### アゾイック染料

これらは直接染料の特別な部類である。ここでは、吸着された化学種は、19～20頁に記載された方法によってジアゾ化されるまで無色である。ジアゾ化は必要とされる色を作る。一般に、これらの染料はナフトール又はフタロシアニンに基づいている。このプロセスに含まれる中間体は比較的不安定なジアゾニウム化合物を含み、従って、この方法は環境の変化に非常に感受性である。

これらの染料は、凝固点付近の非常に低温で使用することが最良である。この最適な方法は以下を含む。

＊浴内の溶解した無色カップリング成分にマグネシウム物品を導入する。このカップリング成分は、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸であることが多い。浴を高温、70℃以上に加熱する。

＊随意に塩（硫酸ナトリウム）を加えて、カプラーの取り込みを改良することができる。

＊別の容器で、ジアゾニウム塩を調製する。これは塩酸塩として最も安定であり、基材を攻撃する傾向がある無機酸は避けるべきである。

＊物品をカップリング剤から取り出して、ジアゾニウム塩浴に浸漬する。

この着色された染料は、陽極フィルムの内側で作られる。

#### 陽極処理マグネシウムへの適用

明らかに、陽極処理マグネシウム物品を着色する能力は、そのような方法が一般に利用されておらず又は適用するのに非常に特殊で未熟な方法であるのかなり有利である。上述の染料と適用方法は

、一般にマグネシウム陽極処理方法に適用することができる。これらの方法は、

PCT/NZ96/00016号明細書(WO96/28591号パンフレット)で概略を説明した方法、及び「TAGNITE(商標)」、「MAGOXID(商標)」、「DOW 17(商標)」及び「HAE(商標)」として知られる従来技術の方法を含む。

MAGOXID(商標)法は、米国特許第4978432号明細書で説明されている。TAGNITE(商標)はAutomotive Engineers(SAE) Aerospace AMS#2467項目と米国特許第5470664号明細書で説明されている。

TAGNITE(商標)は、処理の間に部品の表面全体でプラズマ放電が存在することによって特徴付けられる「スパーク」陽極処理方法である。

「MAGOXID(商標)」は、パルス又はAC電流を使用して基材の表面近くでカチオンが存在するようにして、アルミン酸マグネシウム及びリン酸マグネシウムを含有する層を作することを意図する。これは、米国特許第4987432号明細書で説明されており、既に言及されている。

DOW 17(商標)は、酸フッ化物に基づく陽極処理方法である。この方法は、固有の緑のフィルムを作り、その色の強度は処理の最後の時点の電圧に依存している。これは場合によっては非常に暗い。明らかに、そのようなフィルムが着色される原因は、固有の基材の色が制限するので通常は幅広い色を作るものではないが、着色によって改良された耐腐食性の利益を受ける。DOW 17(商標)は、その固有の色が得られるシェードの範囲を制限するが、これらの染料中で良く着色する。

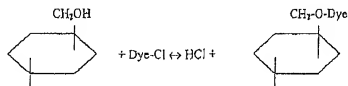
HAE(商標)は、溶液中に水酸化アルミニウム、フッ化カリウム、リン酸三ナトリウム、及びマンガン酸カリウムを使用するアルカリ陽極酸化プロセスである。これは、本質的に着色を帯びるのに従順ではないいろいろな明暗の茶色コーティングを生成するが、本発明で記載の染料を用いて着色されることができ、これの実施において、塩水噴霧の耐腐食性の改良の長所を得ることができる。

本発明者の理解では、基材との真の化学結合を形成するには、少なくとも反応性染料を問題とする限り、水酸化マグネシウムの存在をこれらの着色プロセスは

必要とする。理論に束縛される意図はないが、TAGITE（商標）又はPCTNZ96/00016（WO96/28591）に記載のプロセスのいずれかを用いて陽極酸化された部分の表面上に、酸化マグネシウムの陽極性膜の加水分解によって生成した、水酸化マグネシウムの表面堆積が存在するであろうと推測する。また、MAGOXID（商標）は、当該発明者は膜の中に別な化学種を形成することを検討したが、そのような表面を形成するものと考えられる。

本願で記載の着色プロセスは、あらゆる膜厚に適用できるが、最適な結果は厚めの膜で得られる。

反応性染料は、下記のように、セマルロース分子中の第2ヒドロキシル基を選択的に分割と思われる。



本発明者の理解では（それに束縛される意図はない）、染料分子中の反応性基は、同様な仕方で水酸化マグネシウム分子を分割し、残りの酸素原子を橋渡し、真の化学結合を形成する。

その他の染料（必ずしも、真の化合物を形成する必要はない）は、綿のようなセルロース誘導体繊維の内側のセルロース繊維の場合と殆ど同様な仕方で、水酸化マグネシウムに結合すると考えられる。従って、ちょうど繊維内の場合のように、水酸化マグネシウムと染料の分子間に、水素結合とファンデルワールスカが存在すると考えられる。

着色が不正確に施される又は不都合な明暗となると、徐々に又は完全に表面から染料を除去し、再着色することができる。除去方法は多くは簡単であり、例えば、基材に悪影響を及ぼさない乳酸溶液中に浸すことによる。

本願における％は、特に明記がない限り、体積に対する重量として表す。

一例—

例 1

直接黒色染料を使用し、マグネシウム合金AZ91Zの上の10 $\mu$ mの陽極性膜を着色した。0.5%溶液のチバガイギー社のSolophenyl<sup>®</sup> Direct Black GN染料を調製した。0.5重量%の硫酸

ナトリウムを添加し、その物品に10ボルトの陽極電圧を印加した。30分間の後、その物品は濃い黒色であることが観察された。

#### 例2

陽極電圧を印加しなかった以外は、上記の例1と同様にして、染料浴に第2の物品を入れた。60分間の後、色調でチャールグレーであることが観察された。

#### 例3

15 $\mu$ mの陽極性膜を有する熱間圧延の陽極酸化AZ31マグネシウム合金の小板を、新たに調製したモノクロトリアジン反応性ブルー染料を含む染料浴に入れた。その浴は、

(a) 1%の染料 (チバガイギー社のCibacron<sup>®</sup> Blue HGN)

(b) 1%の硫酸ナトリウム

(c) 0.5%の水酸化ナトリウム (d) 1%の炭酸ナトリウム

を含んだ。

この染料浴を70℃に加熱し、サンプルをそれに20分間保持した。その時間の経過後、その物品は濃くて均一なブルー色であることが観察された。加水分解した染料を物品から洗い流し、次いで空気中で自然乾燥に供した。

#### 例4

AZ91Dマグネシウム合金からなるダイカストを、硫黄系染料の液体ディスポーションであるCIL euco Sulphur Dye Black 1を用いて黒に着色した。この硫黄系染料は、私有の還元剤Reducer NSと下記の塩を添加することによって、可溶性のロイコ形態に転化させた。

(a) Cl Lcuco Sulphur Dye Black 1~8%

(b) Reducer NS 8%

(c) 塩化ナトリウム 80 g/リットル

この溶液を90℃まで加熱し、次いで30分間にわたって浴の中にマグネシウム物品を入れると、均一で光沢のない黒い外観を有していた。最後に、温水で洗浄し、次いで0.5%の過酸化水素と10 g/リットルの過ホウ酸ナトリウムを含む酸化性浴で洗浄した。この浴は40℃に加熱した。この処理の後、その物品を乾燥し、乾

燥の後、均一で光沢のない黒い外観を有していた。

#### 例5

AZ91Dマグネシウム合金からなるダイカスト部材を、還元剤としての亜ジチオン酸ナトリウムとアルカリとしての水酸化ナトリウムを用いてバット黒染料で着色した。ロイコ染料は次のようにして調製した。

100 g/リットルのバット染料と250 ml/リットルの10モルの水酸化ナトリウム溶液から、母材としてのバットディスパージョンを調製した。これに、100 g/リットルの亜ジチオン酸ナトリウムを加え、染料を可溶化し、ディスパージョンを水溶性エマルジョンの形態にした。

次いで、この母材染料を、下記の割合で60℃の脱イオン水に添加した。

脱イオン水	900 ml/リットル
水酸化ナトリウム溶液 (10 モル)	10 ml/リットル
亜ジチオン酸ナトリウム	5 ml/リットル
母材溶液 (前述)	100 ml/リットル

このロイコ染料の溶液を60℃に維持し、陽極酸化部材をその中に入れた。これは、チャーコールグレー色に着色し、その着色部材を洗浄して0.5%の過酸化水素と14 g/リットルの過ホウ酸ナトリウムの溶液で洗浄しても、見た目に変化はなかった。

#### 例6

熱間圧延の陽極酸化AZ31マグネシウム合金の小板を、ディスパージョン染料、CI Dispersion Red 1 (0.1%のPecar® GLを

添加しておいた)、私有のカルボニル酸エステルのキャリアー化合

物のサスペンションの中に入れた。この染料浴を沸点まで加熱し、30分間保持すると、マグネシウム物品が橙色からピンク色であることが観察された。

#### 例7

マグネシウム合金AZ91Dテスト板の部材を、PCT/NZ96/00016に記載のプロセスを用い、20 $\mu$ mの通常の膜厚まで陽極酸化した。これらの部材のいくつかを、いくつかの異なるビニルスルホン反応性染料を用いて着色て、その残りは着色しなかった。

次いで、これらのサンプルを、ASTMNのB117に規定の中性塩水噴霧に供した。ASTMのD1654に記載の2部分法によりサンプルを評価した。一般的腐食を扱うこの方法のパートBの下で、着色しなかったサンプルは約500時間後に不合格になったのに対し、着色したサンプルは、殆どは1034時間後でも依然として良好であった。

#### 例8

酸性染料のCI Acid Blue 62を次のようにして調製した。

乳酸 2%

CI Acid Blue 62 (Everacid TM Blue RRL) 1%

染料浴を70℃に加熱し、マグネシウム合金AZ31の上の陽極酸化マグネシウム基材を2分間入れたところ、基材膜の劣化することなく、洗い落とせない着色が生じた。

#### 例9

Melram®072 TS合金(混合された基材複合材の12%炭化ケイ素含有マグネシウム)を、PCT/NZ96/00016に記載の方法により、約5 $\mu$ mの通常の膜厚まで陽極酸化した。次いで、これ

を、濃度0.5%のビニルスルホン反応性染料 Eversol®Yellowを濃度が0.5%の炭酸ナトリウムと0.15%の水酸化ナトリウムと併用し、60℃で30分間着色した。この結果は明るい黄金色であった。

#### 例10

熱間圧延したマグネシウム合金AZ31マグネシウムのシートのサンプルを、  
15  $\mu\text{m}$ の厚さまで陽極酸化し、濃度が0.5%のピ  
ニルスルホン反応性染料 Eversol® Blue W を濃度が0.5%の炭酸  
ナトリウムと1%の水酸化ナトリウムと併用して着色し、暗青色のサンプルを得  
た。



【図1】

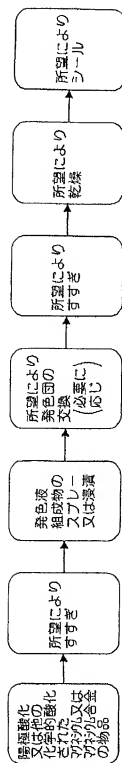



FIGURE 1

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/NZ 98/00039

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int Cl <sup>B</sup> : C25D 011/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC6: C25D 011/30, 011/02, 011/00 C23C 022/34		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DERWENT:IPC 6 AS ABOVE+MAGNESIUM+MG		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4551211 A (KOBAYASHI et al.) 5 November 1985 Whole document	1-82
X	Derwent Abstract Accession No. 87-131552/19 JP 62-070600 A (UBE INDUSTRIES KK) 1 April 1987 Abstract	1-12, 82
A	Derwent Abstract Accession No. 52326C/30 JP 55-076094 A (SHOKOSHA KK) 7 June 1980 Abstract	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *R* document member of the same patent family	
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *S* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 22 May 1998	Date of mailing of the international search report 28 MAY 1998	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200 WOOLLEN ACT 2606 AUSTRALIA Facsimile No.: (02) 6285 3520	Authorised officer  DAVID K. BELL Telephone No.: (02) 6285 2309	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP 98/0039

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4978432 A (SCHMELING et al) 18 December 1990 Whole document	
A	US 4976830 A (SCHMELING et al) 11 December 1990 Whole document	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational Application No.  
PCT/NZ 98/0039

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
US	4551211	DE	3426666	JP	60024398	JP	60039198
		JP	63042720				
US	4978432	DE	3808609	EP	333048	JP	1301888
US	4976830	DE	3808610	EP	333049	JP	1301889
END OF ANNEX							

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 328719

(32)優先日 平成9年9月11日(1997. 9. 11)

(33)優先権主張国 ニュー・ジーランド(NZ)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN

(72)発明者 ヘンシャウ, ジョフリー スティーブン  
ニュージーランド国, オークランド, レミ  
ュエラ, ビクトリア アベニュー 3/153